

PQI3402 / OP – III

Operações flash

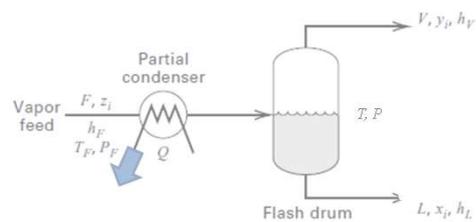
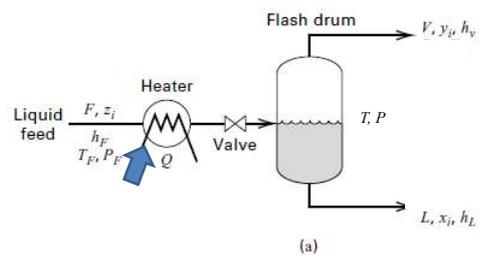
Parte a

Marcelo Seckler

1

Separadores flash

- Definição: flash é uma separação de 1 estágio em que uma alimentação líquida é parcialmente vaporizada
- O flash ocorre por:
 - Fornecimento de calor
 - Redução de pressão (válvula)
- Condensação parcial é uma operação análoga, na qual vapor é alimentado.
 - A condensação ocorre por remoção de calor



2

Introdução

- Operação flash admite poucas simplificações

Variável	Caso simplificado	Operação flash
Concentrações	Baixas	Elevadas
Equilíbrio termodinâmico	Gás perfeito, Solução ideal	Desvios da idealidade em ambas as fases
K constante?	$K=K(T)$	$K=K(x,T)$
Número de componentes transportados entre fases	1	2 ou +
Estágio de equilíbrio	Sim	Sim

3

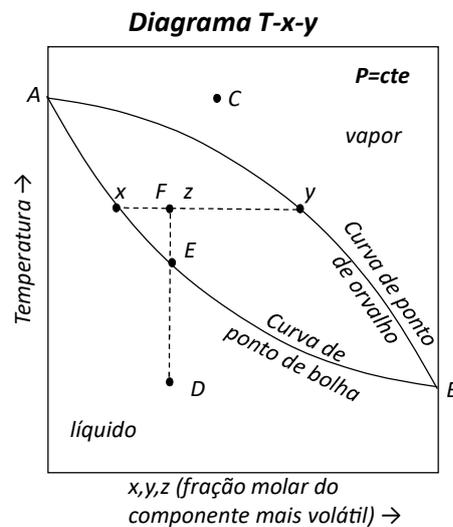
3

Sistemas binários L-V: leitura do diagrama de fases

- Regiões de 1 fase ($F=3^*$): estado C é vapor, estado D é líquido; sólido não mostrado
- Regiões de 2 fases ($F=2$):
 - Mistura de composição z no estado F tem duas fases: vapor de composição y e líquido de composição x.
 - Se $z = x$, vapor saturado (orvalho)
 - Se $z = y$, líquido saturado (bolha)
- A fração de vapor na mistura f_v (mol L / mol L+V) é dada pela **regra da alavanca**

$$f_v = \frac{z - x}{y - x}$$

* $F=nr$ graus de liberdade



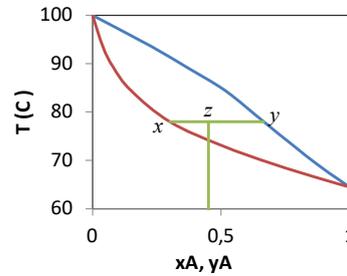
4

4

Derivação da regra da alavanca

BM global BM componente
(sistema binário)

$$F = V + L \quad Fz = Vy + Lx$$



F = nr. mols do sistema
V = nr. mols do vapor
L = nr. mols do líquido

(também vale para base mássica)

5

5

Derivação da regra da alavanca

BM global BM componente
(sistema binário)

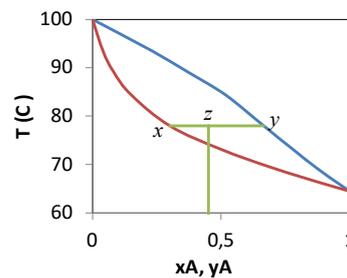
$$F = V + L \quad Fz = Vy + Lx$$

$$1 = \frac{V}{F} + \frac{L}{F} \quad z = \frac{V}{F}y + \frac{L}{F}x$$

$$z = \frac{V}{F}y + \left(1 - \frac{V}{F}\right)x$$

$$z = \frac{V}{F}(y - x) + x$$

$$\frac{V}{F} = \frac{z - x}{y - x}$$



F = nr. mols do sistema
V = nr. mols do vapor
L = nr. mols do líquido

(também vale para base mássica)

6

6

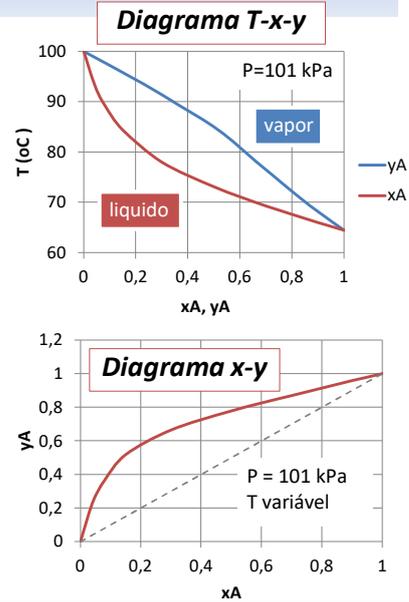
Alguns sistemas L-V

• Metanol (A) - água

- Dados experimentais para $P=101.3$ kPa:

T (C)	y_A	x_A	$\alpha_{A,B}$
64,5	1	1	
66	0,958	0,9	2,53
69,3	0,87	0,7	2,87
73,1	0,779	0,5	3,52
78	0,665	0,3	4,63
84,4	0,517	0,15	6,07
89,3	0,365	0,08	6,61
93,5	0,23	0,04	7,17
100	0	0	

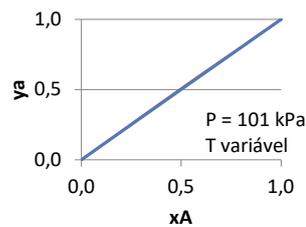
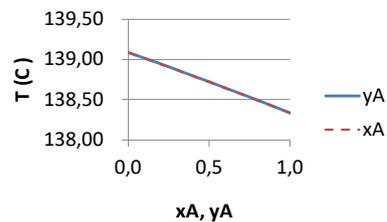
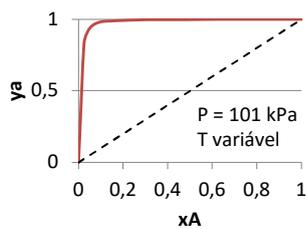
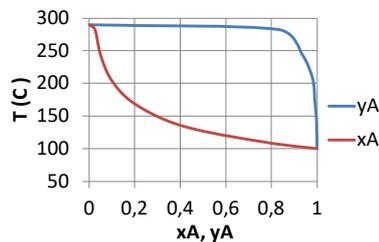
- x_A, y_A - frações molares nas fases líquida e vapor, respect.



7

Alguns sistemas L-V

- Água (A) Glicerol, $P=101.3$ kPa
- P-xileno (A) e M-xileno

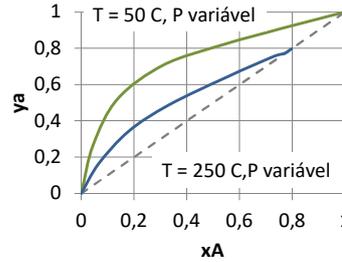
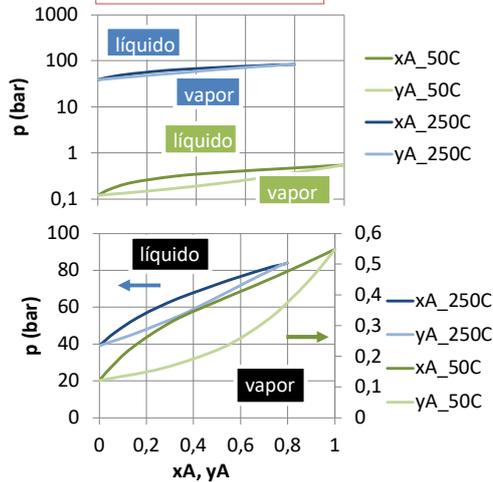


8

Alguns sistemas L-V

- Metanol (A) – água a T const.
- No ponto crítico $\alpha = 1$

Diagrama P-x-y



9

Volatilidade relativa α

- **Diagrama de fases** fornece α .
- Metanol - água

$$\alpha_{i,j} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j}$$

- para sistema binário

$$\alpha_{A,B} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} = \frac{y_A/x_A}{(1-y_A)/(1-x_A)}$$

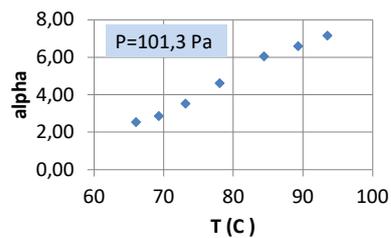
- Rearranjando

$$y_A = \frac{\alpha_{A,B} x_A}{1 + x_A(\alpha_{A,B} - 1)}$$

→ uma vez conhecido α , podemos fazer cálculos de separadores.

→ em alguns sistemas α pode ser considerado aprox. constante.

T (C)	yA	xA	$\alpha_{A,B}$
64,5	1	1	
66	0,958	0,9	2,53
69,3	0,87	0,7	2,87
73,1	0,779	0,5	3,52
78	0,665	0,3	4,63
84,4	0,517	0,15	6,07
89,3	0,365	0,08	6,61
93,5	0,23	0,04	7,17
100	0	0	



10

Volatilidade relativa α

- **Diagrama de fases** fornece α .

$$\alpha_{i,j} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j}$$

- para sistema binário

$$\alpha_{A,B} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} = \frac{y_A/x_A}{(1-y_A)/(1-x_A)}$$

- Rearranjando

$$y_A = \frac{\alpha_{A,B} x_A}{1 + x_A(\alpha_{A,B} - 1)}$$

→ uma vez conhecido α , podemos fazer cálculos de separadores.

→ em alguns sistemas α pode ser considerado aprox. constante.

- $\alpha_{i,j}$ também pode ser obtido com **modelo termodinâmico**:

$$\alpha_{i,j}(T, P, x_i) = \frac{K_i}{K_j}$$

- Para gás perfeito e líquido ideal :

$$\alpha_{i,j}(T) = \frac{K_i}{K_j} = \frac{P_i^{\text{sat}}/P}{P_j^{\text{sat}}/P} = \frac{P_i^{\text{sat}}}{P_j^{\text{sat}}}$$

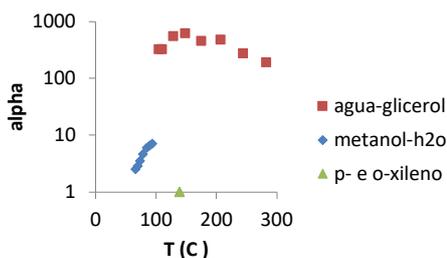
- α depende apenas de propriedades de substâncias puras

11

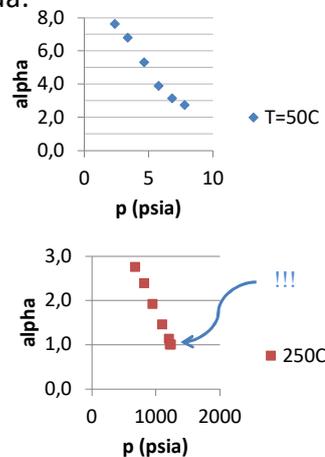
11

Facilidade de separação

- α em diferentes sistemas varia muito
- α varia com a composição, com T (em geral diminui) e com P (em geral diminui).



- α é baixo nas proximidades do ponto crítico. Para metanol-água:

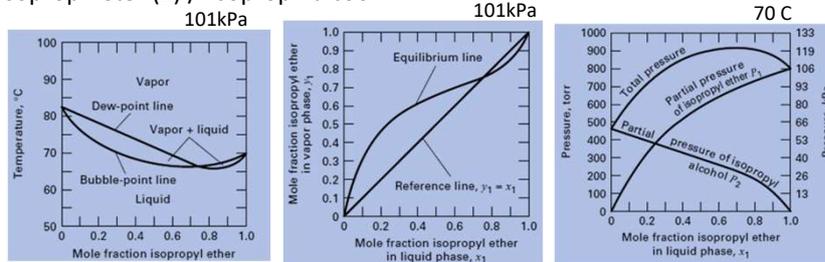


12

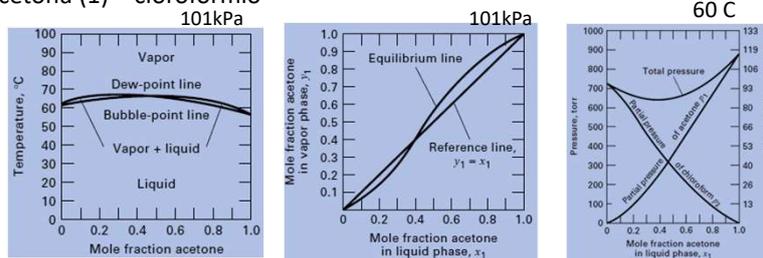
12

Azeótropos

- Isopropil-eter (1) / isopropil-álcool



- Acetona (1) – clorofórmio



13

Resumo

- Flash usualmente envolve
 - Correntes concentradas
 - $K = K(T,x)$
 - Transporte de mais de um componente
 - ESTÁGIO DE EQUILÍBRIO
- Sistemas binários, ideais e não ideais: diagramas de fase
 - Ler um diagrama de fases
 - Construir um diagrama de fases
 - Obter volatilidades relativas a partir do diagrama de fases
- Volatilidade relativa
 - Depende do sistema, em alguns casos há azeótropos
 - Varia com T, P

14

14

Quiz 1

Em aula

- Um diagrama de fases para um sistema binário informa:
- Escolha uma ou mais:
 - a) as quantidades de cada fase, com apoio de um balanço de massa
 - b) as composições das fases em equilíbrio
 - c) os estados termodinâmicos nos quais há uma ou mais fases em equilíbrio

15

15

Quiz 2

- A operação flash usualmente admite algumas simplificações.
- Escolha uma ou mais:
 - a) coeficiente de distribuição independente da composição
 - b) estágio de equilíbrio
 - c) apenas um componente é transportado entre as fase
 - d) correntes diluídas

16

16

Quiz 3

- Sobre a volatilidade relativa α , você diria
- Escolha uma ou mais:
 - α é um indicador para desempenho de processos de separação
 - para sistemas com comportamento ideal α só depende de propriedades de substâncias puras.
 - em alguns casos α depende da taxa de transporte de massa

17

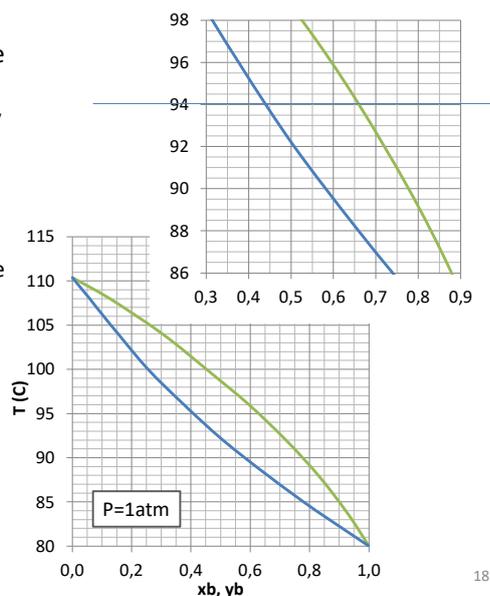
17

Exercício 4.1 - leitura de diagramas T-x-y

ALUNES FAZEM EM AULA

◦ Seja uma mistura de 60% molar de benzeno em tolueno a 86 °C e 1 atm. Observando o diagrama T-x-y dessa mistura, pede-se:

1. Qual o estado desta mistura?
2. Aquecendo a mistura, em qual temperatura forma-se a 1ª bolha de vapor? Qual a sua composição?
3. Continuando o aquecimento até 94°C, qual fração da mistura se transforma em vapor?
4. Aquecendo mais ainda, em qual T se vaporiza a última gota de líquido e qual a sua composição?
5. Calcule α a 86 °C e a 94 °C. Os valores são próximos?



18

18

PQI3402 / OP – III

Operações flash

Parte b

Marcelo Seckler

19

Balanços de massa e energia, graus de liberdade

- Regra de fases de Gibbs p/ var. extensivas, C comp. e 2 fases.

- Equações: **E=2C+6**

- Balanços (E=C+1)

$$F=V+L$$

$$Fz_i = Vy_i + Lx_i \quad i=1 \text{ to } C-1$$

$$Fh_F + Q = Vh_V + Lh_L$$

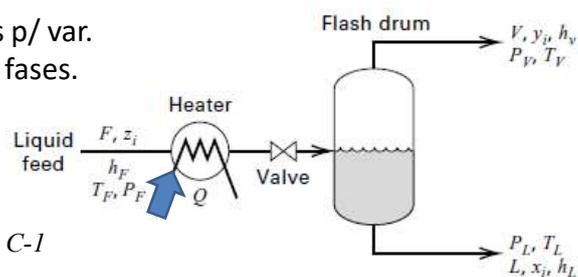
- Equilíbrio (C+2)

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}, \quad i = 1 \text{ to } C$$

$$T_L = T_V \quad P_L = P_V$$

- Frações molares (3):

$$\sum_i x_i = 1 \quad \sum_i y_i = 1 \quad \sum_i z_i = 1$$



- Variáveis: $3(C+3)+1$ **V=3C+10**

- Correntes de entrada e saída:

$$F, z_i, T_F, P_F \quad V, x_i, T_V, P_V \quad L, x_i, T_L, P_V$$

- Calor trocado: Q

- Graus de liberdade **F=C+4**

$$F = V - E$$

20

20

Especificações comuns para operações flash

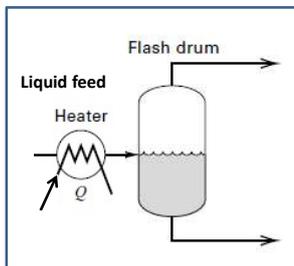
- Especifiquemos a alimentação:
 - F, T_F, P_F (C-1) componentes
 - Logo, (C+2) variáveis especificadas
- Pela regra de fases, restam ainda $F=C+4 - (C+2) = 2$
 - São dois graus de liberdade. Variáveis comumente especificadas são:

21

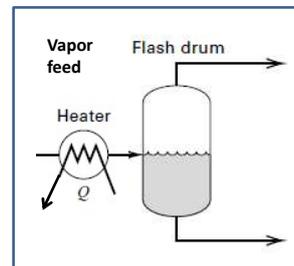
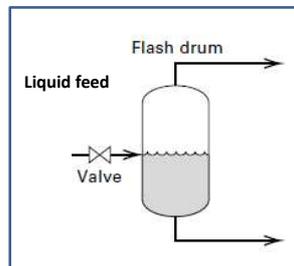
21

Especificações comuns para operações flash

- Flash isotérmico
 - (T,P) são especificados
- Flash adiabático
 - $Q=0, P$ especificados
- Condensação parcial
 - Q, P especificados



- Alimentação líquida



- Alimentação é vapor
- Calor é removido

◦ Tipo de separação: criação de fase

22

22

Especificações comuns para operações flash

- São dois graus de liberdade:

T_V, P_V	Isothermal flash
$V/F = 0, P_L$	Bubble-point temperature
$V/F = 1, P_V$	Dew-point temperature
$T_L, V/F = 0$	Bubble-point pressure
$T_V, V/F = 1$	Dew-point pressure
$Q = 0, P_V$	Adiabatic flash
Q, P_V	Nonadiabatic flash
$V/F, P_V$	Percent vaporization flash

23

23

Cálculos flash com diagrama de fases

- Úteis para sistemas binários
- Diagrama de fases T-x-y

- Usamos diagrama T-x-y e regra da alavanca

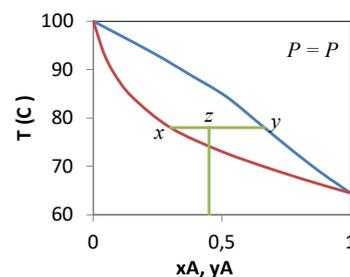
- Flash isotérmico (P,T especificados):

- $P \rightarrow$ usamos o diagrama em $P=P$
- $T \rightarrow$ linha xy, x, y
- $z \rightarrow V/F$

- Flash com % vaporizada:

- $P \rightarrow$ usamos o diagrama em P
- V/F e $z \rightarrow T, x, y$

- Diagrama de fases T-x-y



- Regra da alavanca (BMG e BMComp):

$$V/F = \frac{z - x}{y - x}$$

24

24

Quiz parte b exercício 1

- Para se descrever uma operação flash (responda sim ou não):
 - a) São requeridos os coeficientes de distribuição para cada componente
 - b) É requerido um balanço de massa para cada componente da alimentação
 - c) Uma vez especificada a alimentação do separador, é necessário ainda especificar mais duas variáveis
 - d) O balanço de energia em geral é usado para fornecer a temperatura da alimentação

25

25

Quiz parte b exercício 2

- Uma forma de operação comum de separações flash é o “flash adiabático”, no qual a corrente de alimentação simplesmente atravessa uma válvula (responda sim ou não):
 - a) A válvula tem a função de reduzir a pressão
 - b) As composições e vazões das correntes de saída são calculadas
 - c) A válvula tem a função de controlar a vazão
 - d) A carga térmica requerida é calculada

26

26

Quiz parte b exercício 3

- Diagramas de fases são úteis para se descrever operações flash quando (responda sim ou não):
 - a) O sistema é bicomponente
 - b) Não há dados experimentais nem modelos termodinâmicos sobre o sistema
 - c) O sistema tem comportamento que se desvia do ideal

27

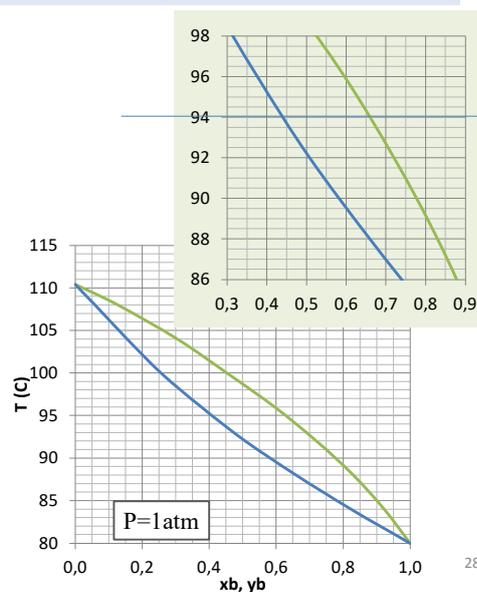
27

Exercício 4.3a- flash com diagrama de fases

Seja uma corrente de 10 mol/s de uma mistura 60% molar de benzeno em tolueno a 101.3 kPa (diagrama Txy conhecido).

Deseja-se evaporar 70% da corrente líquida num flash a 101.3 kPa.

1. Especificar a temperatura de operação do flash e
2. Especificar as composições e vazões na saída do separador.
3. Determinar a volatilidade relativa nas condições especificadas.



28

Exercício 4.3a- solução

Dados

$F = 10$ mol mistura/s
 $z = 0,6$ mol benzeno / mol mistura
 $P_F = 101,3$ kPa, $T_F =$ não foi dado.
 $V/F = 0,7$
 $P = 101,3$ kPa.
 $T = ?$ $x = ?$ $y = ?$ $V = ?$ $L = ?$ $\alpha = ?$

Solução

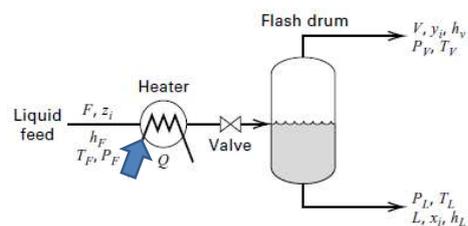
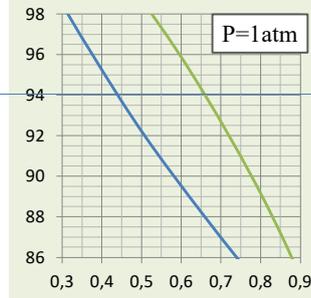
$T = 94$, pois nesta temperatura

$$V/F = (0,60 - 0,43) / (0,67 - 0,43) = 0,71$$

Logo $y_b = 0,67$ $x_b = 0,43$

$$\alpha = (0,67 / 0,43) / (1 - 0,67) * (1 - 0,43) = 2,81$$

$$V = (V/F) * F = 7,1 ; L = F - V = 2,9 \text{ mol/s}$$



29

Cálculos flash com modelos termodinâmicos

- $K_i = K_i(x, T, P)$, para i componentes

$$K_i \equiv \frac{y_i}{x_i} = \frac{\frac{-L}{\phi_i}}{\frac{-V}{\phi_i}} \quad K_i \equiv \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L \phi_i^L}{\frac{-V}{\phi_i}}$$

- Úteis para sistemas com qualquer número de componentes C
 - Para $C > 3$, em geral esta é a única opção.
- Procedimento de cálculo depende das especificações
- Para flash isotérmico (T e P especificados) usa-se
 - Procedimento Rachford-Rice.
 - Se $K = K(T, P)$ converge facilmente.
 - Se K depende de x , é necessário um loop externo de iteração

30

30

Flash isotérmico (T,P conocidos): Procedimiento Rachford-Rice

Equation	Specified variables: $F, T_F, P_F, z_1, z_2, \dots, z_C, T_V, P_V$
<p>(1) $P_V = P_L$</p> <p>(2) $T_V = T_L$</p> <p>(3) $y_i = K_i x_i$</p> <p>(4) $Fz_i = Vy_i + Lx_i$</p>	<p>Steps</p> <p>(1) $T_L = T_V$</p> <p>(2) $P_L = P_V$</p> <p>(3) Solve</p>
	$\left. \begin{array}{l} (1) T_L = T_V \\ (2) P_L = P_V \end{array} \right\} \rightarrow K_i$
	$f\{\Psi\} = \sum_{i=1}^C \frac{z_i(1 - K_i)}{1 + \Psi(K_i - 1)} = 0$
	<p>for $\Psi = V/F$, where $K_i = K_i\{T_V, P_V\}$.</p>
<p>(5) $F = V + L$</p> <p>(6) $h_F F + Q = h_V V + h_L L$</p> <p>(7) $\sum_i y_i - \sum_i x_i = 0$</p>	<p>(4) $V = F\Psi$</p> <p>(5) $x_i = \frac{z_i}{1 + \Psi(K_i - 1)}$</p> <p>(6) $y_i = \frac{z_i K_i}{1 + \Psi(K_i - 1)} = x_i K_i$</p>
<p>$K_i = K_i\{T_V, P_V, y, x\}$</p> <p>$h_V = h_V\{T_V, P_V, y\}$</p> <p>$h_F = h_F\{T_F, P_F, z\}$</p> <p>$h_L = h_L\{T_L, P_L, x\}$</p>	<p>(7) $L = F - V$</p> <p>(8) $Q = h_V V + h_L L - h_F F$</p>

31

$F = V + L$

$1 = \Psi + \frac{L}{F}$

$Fz_i = Vy_i + Lx_i$

$z_i = \Psi y_i + \frac{L}{F} x_i$

$z_i = \Psi(K_i x_i) + (1 - \Psi)x_i$

$y_i = K_i x_i$

$x_i = \frac{z_i}{1 + \Psi(K_i - 1)}$

$y_i = \frac{K_i z_i}{1 + \Psi(K_i - 1)}$

$\sum y_i = 1 \quad \sum x_i = 1$

$\sum y_i - \sum x_i = 0$

$\sum_{i=1}^m \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + \Psi(K_i - 1)} = 0$

32

Flash isotérmico (T,P conhecidos): Resolução da equação $f(\Psi)=0$

1. Verificar se na T,P escolhidas coexistem duas fases (somente neste caso haverá uma raiz válida para Ψ , com $0 < \Psi < 1$):
 - Se $K_i > 1$ para todos os componentes \rightarrow vapor superaquecido
 - Se $K_i < 1$ para todos os componentes \rightarrow líquido subresfriado
 - Se alguns $K_i > 1$ e outros $K_i < 1$, verificação adicional:
 - Se $f(\Psi=0) > 0 \rightarrow$ líquido subresfriado (T mistura abaixo do ponto de bolha)
 - Se $f(\Psi=1) < 0 \rightarrow$ vapor superaquecido (T mistura acima do pto de orvalho)
2. Se mistura entre o ponto de bolha e o de orvalho, achar a raiz de $f(\Psi)=0$:
 - Usar solver do Excel ou outro solver.
 - pelo método de Newton (ver S&H 2011 p.148). Se K_i dependente da composição, pode ser necessário outro método (alguns simuladores usam método de Boston and Britt)

33

33

Método de Newton

- Desejamos encontrar a raiz da seguinte equação:

$$f\{\Psi\} = \sum_{i=1}^c \frac{z_i(1 - K_i)}{1 + \Psi(K_i - 1)} = 0$$

$$K_i = K_i(T_V, P_V)$$

- Partindo da estimativa k, a estimativa k+1 é dada por:

$$\Psi^{(k+1)} = \Psi^{(k)} - \frac{f\{\Psi^{(k)}\}}{f'\{\Psi^{(k)}\}}$$

- Onde f' é a derivada da função, que no caso é dada por:

$$f'\{\Psi^{(k)}\} = \sum_{i=1}^c \frac{z_i(1 - K_i)^2}{[1 + \Psi^{(k)}(K_i - 1)]^2}$$

Fonte: Seader & Henley 2011 , p.148

34

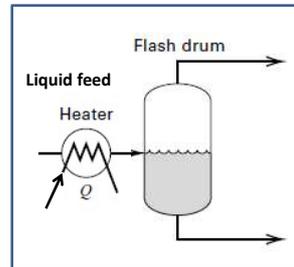
34

Outras especificações para Flash

- Flash com P e V/F especificados
 - $\Psi = V/F$ é conhecido, mas $K_i(T)$ não.
 - Como $K_i(T)$ são funções conhecidas de T, basta iterar T para achar a raiz da equação.

$$f\{\Psi\} = \sum_{i=1}^c \frac{z_i(1 - K_i)}{1 + \Psi(K_i - 1)} = 0$$

$$K_i = K_i(T_V, P_V)$$



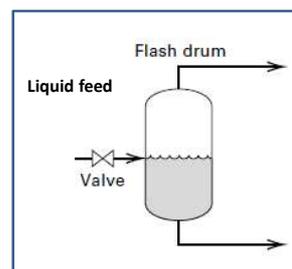
35

35

Outras especificações para Flash

- Flash adiabático ($Q=0$, P conhecido)
 - Alimentação tem sua pressão diminuída ao passar por uma válvula.
 - Logo a pressão no tambor é especificada, mas a temperatura é desconhecida.
- Solução
 - Estima-se T e calcula-se flash isotérmico
 - Aplica-se BE para verificar se $Q=0$:

$$f\{T_V\} = \frac{\Psi h_V + (1 - \Psi)h_L - h_F}{1,000} = 0$$



36

36

Resumo

- Vimos que uma operação flash é descrita por
 - Balanços de massa e energia, relações de equilíbrio para cada componente no sistema multifásico
 - Conhecida a alimentação, restam 2 variáveis a especificar
 - $T, P \rightarrow$ flash isotérmico
 - $V/F, P \rightarrow$ flash com % vaporizada
 - $Q=0, P \rightarrow$ flash adiabático
- Resolução das equações
 - Depende das variáveis a especificar; Rachford-Rice é útil para os três casos acima com $K=K(T,P)$
 - Para sistemas binários basta leitura dos diagramas de fase

37

37

Exercício 4.5: flash isotérmico com modelo termodinâmico

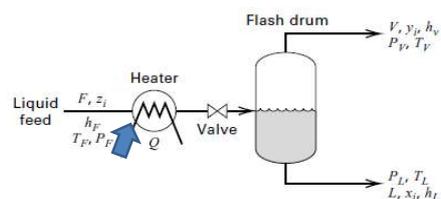
- A seguinte corrente é alimentada a um tambor flash

	F	100	kmol/h
Propano	z_3	0.1	mol/mol
N-butano	z_4	0.2	mol/mol
N-pentano	z_5	0.3	mol/mol
N-hexano	z_6	0.4	mol/mol
	P	689500	Pa
	T	300	K

- No tambor, a corrente é aquecida isobaricamente até 366.5K. Nas condições do tambor, o equilíbrio é dado por

K3	4.2
K4	1.75
K5	0.74
K6	0.34

- (a) Indique se o problema está especificado corretamente.
- (b) o estado no tambor é realmente L-V?
- (c) qual a fração da alimentação vaporizada no tambor?
- (d) qual a composição do vapor e do líquido deixando o tambor?
- (e) indique como calcular o calor a ser fornecido ao sistema



38

38

Exercício 4.5: solução

(a) O problema está bem especificado, pois a alimentação é conhecida (T_F , P_F , composição e vazão), bem como T e P no tambor.

(b) Alguns valores K são >1 outros <1 logo é necessário verificar se a mistura está entre os pontos de bolha e orvalho

$$f(\psi) = \sum \frac{z_i(1 - K_i)}{1 + \psi(K_i - 1)}$$

$$f(0) = \sum z_i(1 - K_i)$$

$$f(1) = \sum \frac{z_i(1 - K_i)}{K_i}$$

$$f(0) = 0,1(1 - 4,2) + 0,2(1 - 1,75) + \dots$$

$$f(1) = 0,1(1 - 4,2)/4,2 + 0,2(1 - 1,75)/1,75 + \dots$$

ψ	$f(\psi)$
0	-0,128
1	0,720

- Uma vez que $f(0) < 0$ a mistura está acima do ponto de bolha
- Uma vez que $f(1) > 0$ a mistura está abaixo do ponto de orvalho
- Portanto, a mistura é parcialmente vapor

39

39

Exercício 4.5: solução

- (c) Resolvemos ψ iterativamente para obter $\psi = 0,122$

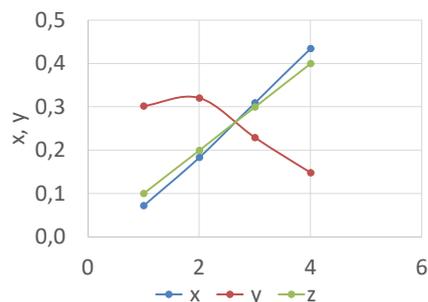
k	psi	f(psi)	f'(psi)	psi_k
1	0,5000	0,3	0,63	0,0982
2	0,0982	-0,02	0,92	0,1209
3	0,1209	-0,0008	0,86	0,1219
4	0,1219	-0,00001	0,86	0,1219

- (d) As composições são obtidas de

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \psi(K_i - 1)} \quad y_i = K_i x_i$$

componente	x	y
C3	0,072	0,302
C4	0,183	0,321
C5	0,310	0,229
C6	0,435	0,148

composicoes na saída do flash



- A composição do líquido é parecida com a alimentação pois a fração de vapor é pequena
- A corrente vapor (y) é rica nos componentes mais voláteis (c3,c4)

40

40

Exercício 4.5: solução

- (c) Resolvemos ψ iterativamente para obter $\psi = 0,122$

k	psi	f(psi)	f'(psi)	psi_k
1	0,5000	0,3	0,63	0,0982
2	0,0982	-0,02	0,92	0,1209
3	0,1209	-0,0008	0,86	0,1219
4	0,1219	-0,00001	0,86	0,1219

- (d) As composições são obtidas de

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \psi(K_i - 1)} \quad y_i = K_i x_i$$

componente	x	y
C3	0,072	0,302
C4	0,183	0,321
C5	0,310	0,229
C6	0,435	0,148

- Uma verificação adicional pode ser feita usando o balanço de massa em condições conhecidas

Fzi	Lxi	Vyi	Fzi-Lxi-Vyi = 0??
10	6,32	3,68	0,0000
20	16,09	3,91	0,0000
30	27,21	2,79	0,0000
40	38,20	1,80	0,0000

- (e) O calor fornecido é calculado pelo BE em torno do flash com T,P, composições e vazões conhecidas

$$(8) Q = h_V V + h_L L - h_F F$$

$$h_V = h_V(T, P, y)$$

$$h_L = h_L(T, P, x)$$

$$h_Z = h_Z(T_F, P_F, z)$$

41

41

PQI3402 / OP – III

Operações flash

Parte c

Pontos de orvalho e de bolha

42

Especificações comuns para operações flash

- Como vimos, especificada a alimentação, restam ainda dois graus de liberdade. Variáveis comumente especificadas são:

T_V, P_V	Isothermal flash
$V/F = 0, P_L$	Bubble-point temperature
$V/F = 1, P_V$	Dew-point temperature
$T_L, V/F = 0$	Bubble-point pressure
$T_V, V/F = 1$	Dew-point pressure
$Q = 0, P_V$	Adiabatic flash
Q, P_V	Nonadiabatic flash
$V/F, P_V$	Percent vaporization flash

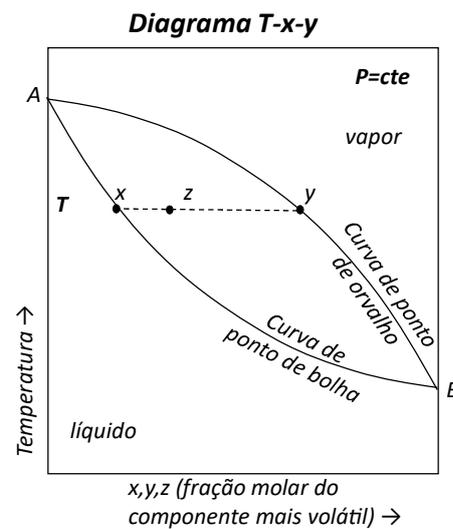
- Cálculos flash são usados para verificar o estado de uma corrente (V, V/L ou L)
- Importante para sistemas multicomponente, quando não se visualiza a coexistência de fases

43

43

Pontos de orvalho e de bolha

- Ponto de bolha ($V/F = 0$)
 - estados termodinâmicos sobre a “curva de ponto de bolha”
- Ponto de orvalho ($V/F = 1$)
 - estados termodinâmicos sobre a “curva de ponto de orvalho”
- A fase dominante coexiste em equilíbrio com uma quantidade infinitesimal da outra fase.
- “pontos” de bolha e orvalho são estados termodinâmicos.
 - z e P especificados, \rightarrow o “ponto” é uma temperatura.
 - z e T especificados \rightarrow o “ponto” é uma pressão



44

44

Ponto de bolha

- Sabemos que

$$\sum_{i=1}^c y_i = 1$$

- Usamos a definição de K_i

$$\sum_{i=1}^c x_i K_i = 1 \quad (1)$$

- Na curva de ponto de bolha:

$$x_i = z_i \quad (2)$$

- E obtemos a equação para a curva de ponto de bolha

$$\sum_{i=1}^c z_i K_i = 1 \quad (3)$$

- Se $K_i = K_i(T, P, z_i)$ temos duas situações de interesse

- Nossa corrente de interesse tem z_i e P conhecidos, encontramos T que satisfaz (3) → T é a temperatura de bolha do sistema

- Nossa corrente de interesse tem z_i e T conhecidos, encontramos P que satisfaz (3) → P é a pressão de bolha do sistema

- Uma vez conhecido K_i , encontramos a composição da fase em equilíbrio com a fase dominante, isto é, encontramos y_i :

$$y_i = z_i K_i \quad (4)$$

45

45

Ponto de orvalho

- Analogamente, no ponto de orvalho

$$\sum_{i=1}^c x_i = 1 \quad \sum_{i=1}^c \frac{y_i}{K_i} = 1 \quad z_i = y_i$$

- Encontramos a curva de ponto de orvalho:

$$\sum_{i=1}^c \frac{z_i}{K_i} = 1 \quad (5)$$

- Como $K_i = K_i(T, P)$, encontramos T ou P que satisfaça (5) (são a T ou P de orvalho) e depois encontramos a composição da outra fase x_j :

$$x_i = z_i / K_i \quad (6)$$

- Se V é ideal e L real

$$K_i = \gamma_i P_i^s / P$$

- Logo

$$P_{bubble} = \sum_{i=1}^c \gamma_i z_i P_i^s$$

$$P_{dew} = \left(\sum_{i=1}^c \frac{z_i}{\gamma_i P_i^s} \right)^{-1}$$

- Se L também é ideal, $\gamma_i = 1$

- As pressões de saturação são funções de T , p.ex. correlação de Antoine

46

46

Resumo

- Cálculos de ponto de bolha e de orvalho são úteis para verificar o estado físico de uma corrente, particularmente para sistemas multicomponente
- O ponto de bolha é um estado termodinâmico particular:
 - as fases vapor e líquido estão em equilíbrio;
 - $V/F=0$
 - Por ser um estado termodinâmico, o ponto de bolha é definido por sua P, T e as composições nas duas fases
- O ponto de orvalho é análogo, mas
 - $V/F = 1$

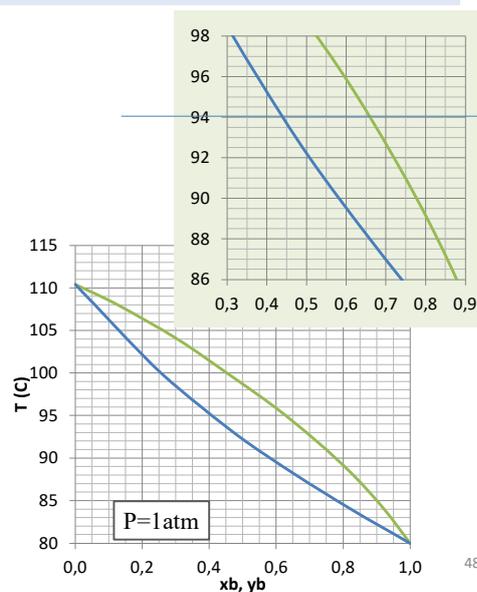
47

47

Exercício 4.3b- flash com diagrama de fases

Seja uma corrente de 10 mol/s de uma mistura 60% molar de benzeno em tolueno a 101.3 kPa (diagrama Txy conhecido).

Quais os ponto de orvalho e de bolha desta mistura?



48

Exercício 4.4a: ponto de bolha

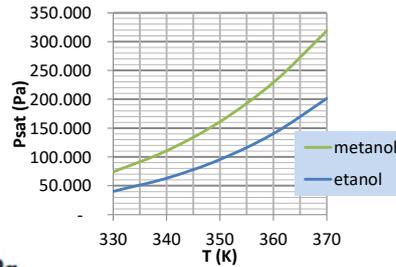
Seja o sistema metanol – etanol.

(a) Quantas variáveis devem ser especificadas para determinar o ponto de bolha desta mistura?

(b) qual o ponto de bolha de uma mistura com 50% molar na temperatura de 370K? Calcule também as composições das fases.

(c) qual o ponto de bolha de uma mistura com 50% molar em pressão 101,3 kPa? Calcule também as composições das fases.

- Admita que o sistema se comporta idealmente (solução ideal e gás perfeito). São dadas as pressões de vapor dos componentes puros:



$$\ln P = C1 + C2/T + C3 \ln T + C4 T^{C5}, P \text{ in Pa}$$

Name	C1	C2	C3	C4	C5	Tmin (K)	P at Tmin	Tmaxv (K)	P at Tmax
Methanol	82.718	-6904.5	-8.8622	7.4664E-06	2	175	1.11E-01	513	8.15E+06
Ethanol	73.304	-7122.3	-7.1424	2.8853E-06	2	159	4.96E-04	514	6.11E+06

49

Exercício 4.4a: solução

• (A)

- Regra de fases de Gibbs para sistema fechado, 2 componentes e 2 fases:

$$F = C + 2 - P = 2 + 2 - 2 = 2$$

- logo, devem ser especificadas duas variáveis

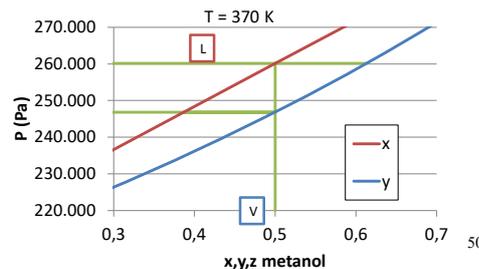
- as variáveis todas do sistema são x, y, T, P

• (B) ponto de bolha

- Especificados: x=0,5; T=370K.
Desconhecidos: y, P

$$P_{bubble} = \sum_{i=1}^C \gamma_i z_i P_i^S = z_{et} P_{et}^S(370K) + z_{met} P_{met}^S(370K)$$

$$P_{bubble} = 0,5 \cdot 319.000 + 0,5 \cdot 201.000 = 260.100 Pa$$



50

Exercício 4.4a: solução

◦ (B) (continuação)

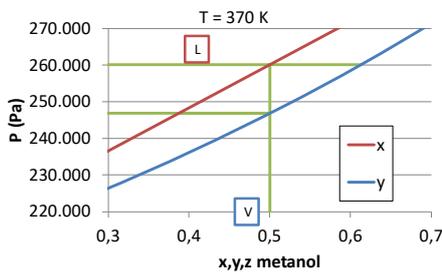
Composição das fases

No ponto de bolha

$$x_{met} = z_{met} = 0.5$$

$$y_{met} = x_{met} K_{met} = z_{met} (P_{met}^s / P)$$

$$y_{met} = 0.5 \times 319.000 / 260.100 = 0.61$$



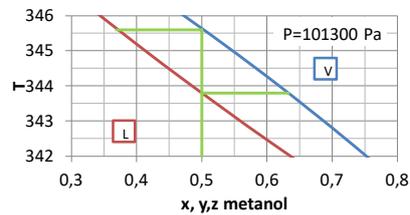
◦ (C) Bolha: especificados $x=0,5$;
 $P=101,3$ kPa. Desconhecidos: T, x

$$P_{bubble} = z_{et} P_{et}^s(T) + z_{met} P_{met}^s(T)$$

$$101.300 = 0,5 P_{et}^s(T) + 0,5 P_{met}^s(T)$$

$$T = 343.8$$

$$y_{met} = \frac{x_{met} P_{met}^s}{P} = \frac{0,5 \cdot 128.200}{101.300} = 0,63$$



51

51

Exercício 4.4b: ponto de orvalho

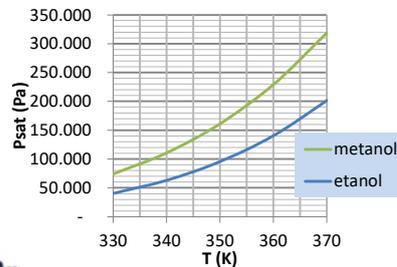
Seja o sistema metanol – etanol.

(a) Quantas variáveis devem ser especificadas para determinar o ponto de ORVALHO desta mistura?

(b) qual o ponto de ORVALHO de uma mistura com 50% molar na temperatura de 370K? Calcule também as composições das fases.

(c) qual O PONTO DE ORVALHO de uma mistura com 50% molar e pressão 101,3 kPa? Calcule também as composições das fases.

• Admita que o sistema se comporta idealmente (solução ideal e gás perfeito). São dadas as pressões de vapor dos componentes puros:



$$\ln P = C1 + C2/T + C3 \ln T + C4 T^{C5}, P \text{ in Pa}$$

Name	C1	C2	C3	C4	C5	Tmin (K)	P at Tmin	Tmaxv (K)	P at Tmax
Methanol	82.718	-6904.5	-8.8622	7.4664E-06	2	175	1.11E-01	513	8.15E+06
Ethanol	73.304	-7122.3	-7.1424	2.8853E-06	2	159	4.96E-04	514	6.11E+06

52

52

Exercício 4.4b: gabarito

(A) devem ser especificadas duas variáveis

(B)

Pressão 246.900 Pa

Fração molar 0,387

(C)

Temperatura 345,6 K

Fração molar 0,367

53

53

Exercício 4.4b: solução

• (A)

Regra de fases de Gibbs para sistema fechado, 2 componentes e 2 fases:

$$F = C + 2 - P = 2 + 2 - 2 = 2$$

logo, devem ser especificadas duas variáveis

as variáveis todas do sistema são x, y, T, P

• (B)

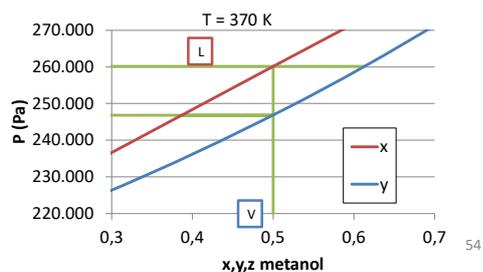
◦ Especificados: x=0,5; T=370K.

◦ Desconhecidos: y, P

◦ Analogamente

$$P_{dew} = \left(\sum_{i=1}^C \frac{z_i}{\gamma_i P_i^s} \right)^{-1}$$

$$P_{dew} = 246.800 \text{ Pa}$$



54

Exercício 4.4b: solução

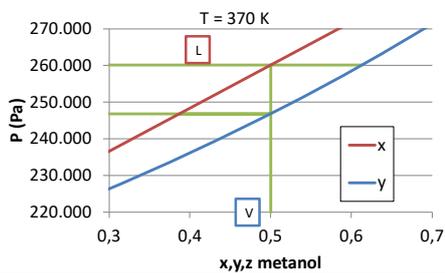
◦ (B) (continuação)

Composição das fases no ponto de orvalho

$$y_{met} = z_{met} = 0.5$$

$$x_{met} = y_{met}/K_{met} = y_{met}/(P_{met}^s/P)$$

$$x_{met} = 0.387$$



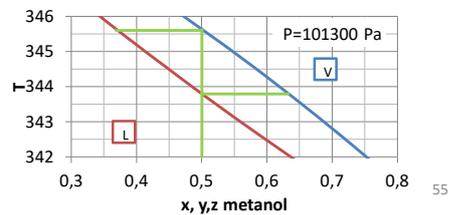
◦ (C) Especificados $y=0,5$; $P=101,3$ kPa. Desconhecidos: T, x

$$P_{dew} = \left(\sum_{i=1}^c \frac{z_i}{\gamma_i P_i^s} \right)^{-1}$$

$$101.300 = \left(\frac{0,5}{P_{et}^s(T)} \right)^{-1} + \left(\frac{0,5}{P_{met}^s(T)} \right)^{-1}$$

$$T = 345.6$$

$$x_{met} = \frac{y_{met}P}{P_{met}^s} = \frac{0,5 \cdot 101.300}{137.000} = 0,37$$



55

FIM

56